

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-133638

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

G11B 5/706
B22F 1/00
G11B 5/702
H01F 1/04
H01F 1/08

(21)Application number : 2000-329224

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.2000

(72)Inventor : MIURA TOSHIHIKO
AONUMA MASASHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording medium which has excellent electromagnetic transducing characteristics and can be stably stored.

SOLUTION: In this magnetic recording medium comprising a non-magnetic base layer which is formed on a base material and contains inorganic powder and a binder, and a magnetic coating layer which is formed on the above base layer and contains the powder of a ferromagnetic metal which is suspended in the binder, characteristically, the powder of the ferromagnetic metal has an average long-axis length of 0.05 to 0.12 μm and the lattice distortion of the metal crystal is 0.0020 or smaller.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] This ferromagnetic metal powder is a magnetic-recording medium characterized by for average major-axis length being 0.05–0.12 micrometers in the magnetic-recording medium which comes to prepare the lower layer non-magnetic layer which contains inorganic powder and a binder on a base material, and the upper magnetic layer which comes to distribute a ferromagnetic metal powder in a binder on it, and the grid distortion of a metallic crystal being 0.0020 or less.

[Translation done.]

磁気記録媒体

特開2002-133638

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-133638

(P2002-133638A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002. 5. 10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)	
G 1 1 B	5/706	G 1 1 B	5/706	4 K 0 1 8
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F	1/00	X 5 D 0 0 6
G 1 1 B	5/702	G 1 1 B	5/702	5 E 0 4 0
H 0 1 F	1/04	H 0 1 F	1/08	H
	1/08		1/04	T
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)				

(21)出願番号	特願2000-329224(P2000-329224)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成12年10月27日(2000. 10. 27)	(72)発明者	三浦 俊彦 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(72)発明者	青沼 政志 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 優れた電磁変換特性を有し、保存安定性に優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体上に無機粉末と結合剤とを含む下層非磁性層と、その上に強磁性金属粉末を結合剤中に分散してなる上層磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、該強磁性金属粉末は、平均長軸長が0.05～0.12 μm で、かつ金属結晶の格子歪みが0.0020以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に無機粉末と結合剤とを含む下層非磁性層と、その上に強磁性金属粉末を結合剤中に分散してなる上層磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、該強磁性金属粉末は、平均長軸長が0.05～0.12 μm で、かつ金属結晶の格子歪みが0.0020以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 強磁性金属粉末と結合剤とを分散させてなる磁性層を支持体上に設けた磁気記録媒体において、特に優れた電磁変換特性と保存安定性をもつ磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープあるいはコンピューター用ディスクなど広く用いられている。磁気記録媒体の構成は、支持体上に磁性層を積層し、テープ状媒体においては必要に応じて磁性層とは反対の面にバック層を積層する。ディスク状媒体においては非磁性層支持体の両面に磁性層を積層する。一般に塗布型磁気記録媒体においては、強磁性粉末を結合剤（バインダー）中に分散し、潤滑剤、研磨剤、必要に応じてカーボンを添加したものを支持体上に塗布積層している。近年は磁性層高出力化のために磁性層の薄層化が提案されており、そのために支持体と磁性層の間に中間層を積層する磁気記録媒体も提案されている。蒸着型磁気記録媒体においては、真空蒸着法で磁性膜が支持体上に作成される。磁性体はコバルトを主体とした金属または合金を酸素雰囲気中で蒸着し、必要に応じて蒸着された磁性膜上に保護膜、潤滑剤膜を形成する。こうして得られた磁気記録媒体に対して、音楽録音再生用のオーディオテープにおいては、より高度の原音再生能力が要求され、ビデオテープについては、原画再生能力が優れていること、コンピューター用バックアップテープ／ディスクでは耐久性がよくデータの欠損がないことが要求されている。また、経時における電磁変換特性の変化が少なく、走行耐久性の劣化がないことが要求される。

【0003】 このような優れた電磁変換特性を有し、かつ保存安定性を確保するために、磁性体の高H_c化、高配向化、高耐候性化、安定な結合剤や潤滑剤の開発および磁性層の薄層化、平滑化がおこなわれている。

【0004】 近年、磁気記録媒体は磁性層の薄層化と併せて、強磁性粉末粒子を微小化することによって充填度を上げ、その記録密度を高めている。しかし、高密度記録用に主として用いられる強磁性金属粉末では、粒子が小さくなると酸化安定性が低くなって保存経時で磁気特性が変化するという問題がある。この保存安定性を高めるために粒子表面の酸化膜を厚くすると、飽和磁化が小さくなり、優れた電磁変換特性の磁気記録媒体が得られない。

【0005】 強磁性金属粉末の酸化安定化の方法が種々提案されている。特公平2-46642では徐酸化の条件により、均一で緻密な酸化被膜を形成させて経時変化の少ない、空気中に取り出しても発熱、発火しない安定な金属磁性粉末を提供している。特公第2982070では低温プラズマ処理を行うことが提案されている。また、特公平3-32884、特公第2923513等で界面活性剤などの化合物で表面処理を行う方法が示されている。しかしながら、近年の微小で飽和磁化が高い強磁性金属粉末においては十分ではなく、保存経時における減磁を小さくするためのさらなる改良が必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた電磁変換特性を有し、保存安定性に優れた磁気記録媒体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 高密度記録／高出力と高保存安定性を達成するために、微小な強磁性金属粉末の粒状や金属結晶部分と酸化被膜の構造を詳細に調べた結果、発明者等は60℃90%RH、1週間保存における減磁は強磁性金属粉末結晶部の格子歪み量が関係していることを見いだした。

【0008】 本発明は、支持体上に無機粉末と結合剤とを含む下層非磁性層と、その上に強磁性金属粉末を結合剤中に分散してなる上層磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、該強磁性金属粉末は、平均長軸長が0.05～0.12 μm で、かつ金属結晶の格子歪みが0.0020以下であることを特徴とする磁気記録媒体である。本発明の好ましい態様は以下の通りである。

（1）前記強磁性粉末の抗磁力が2000～3000Oe（159.1～238.7kA/m）で飽和磁化 σ_s が125～180A $\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 、スイッチング・フィールド・ディストリビューション（SFD）が0.4以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

（2）前記磁性層の厚みが0.05～1.0 μm 、前記下層非磁性層の厚みが0.5～2.0 μm であることを特徴とする磁気記録媒体。

【0009】

【発明の実施の形態】 強磁性金属粉末は主としてFeを主体とした合金粉末で、内部の金属部分の表面に酸化膜を有する針状粒子が用いられている。針状粒子の内部構造については、粉体および粉末冶金、43（1996）961～965に示されるように、透過型電子顕微鏡観察で、粒子中の金属結晶の数や酸化被膜の厚さなどが評価できる。長軸長0.1 μm 前後の強磁性金属粉末の酸化被膜は3nm程度で、60℃90%RH、1週間保存後は酸化膜が厚くなっており、減磁と対応しているのがわかる。また、X線回折測定で得られる $\alpha\text{-Fe}$ 結晶からのピークに対する酸化鉄からのピーク比は飽和磁化量と対応していることがわかる。発明者等は、このような

評価方法を用いて、強磁性金属粉末の構造と保存における減磁との関係を詳細に調べた結果、X線回折測定で求められる金属結晶部の格子歪みが減磁量と関係することを見だし、減磁の小さい強磁性金属粉末を用いた磁気記録媒体が、電磁変換特性の劣化が小さく、優れた保存安定性を示すことがわかった。

【0010】種々検討した結果、強磁性金属粉末金属結晶部の格子歪みは0.0020以下、好ましくは0.0019以下で、平均長軸長は0.05~0.12 μ m、好ましくは0.05~0.10 μ mである。それらの値は、以下の測定法により求められるものである。強磁性金属粉末の格子歪みはX線回折のピーク幅の広がりから、Hallの式

$$\beta \cos \theta / \lambda = 1 / \varepsilon + 2 \eta \sin \theta / \lambda$$

を用い、 $\sin \theta / \lambda$ vs $\beta \cos \theta / \lambda$ のプロットの直線の傾きの1/2として求められる。(Hall, W. H; Proc. Phys. Soc., A62., 741(1949))。ここで、 θ : 回折角度、 λ : X線波長、 β : 回折ピークの広がり、 ε : 結晶子サイズ、 η : 格子歪みで結晶格子間隔の大きさの分布の積分幅である。ピーク幅は、リガク製X線回折装置RINT1500を用いて、 α -Fe結晶の{110}面と{220}面を測定して求めた。測定試料形態は粉末でもテープ状でもよい。強磁性金属粉末の平均長軸長は、水中で超音波分散させた粒子をメッシュに乗せ、日立製作所製透過型電子顕微鏡H-9000型を用いて粒子を撮影し、総合倍率20万倍の写真を得て、この粒子写真をKontron製画像解析装置KS-400のデジタイザー上に載せ、粉体の輪郭をトレースして粒子500個の長軸長を測定し、その平均値として求める。また、平均短軸長(長軸長の軸に対して垂直方向の最大幅を短軸長としたときの平均)、針状比(長軸長/短軸長)の平均である平均針状比も上記と同様に求めることができる。

【0011】格子歪みは、一般に平均の格子間隔を中心にして、格子間隔の広がった部分と狭まった部分を含んだ分布の大きさで、格子歪みが大きいと結晶の不均一性が大きいことを示している。格子の不均一性は、異種元素の混入や欠損、転移や積層欠陥などから起因していることから、格子歪みが大きいと不安定な結晶部分が多いと考えられる。強磁性金属粉末の酸化反応は金属結晶と酸化被膜の界面で生じていると予想されることから、その速度は表面からの酸素の供給/あるいは界面での反応速度に依存する。発明者等が見出した結果は、界面での金属の酸化反応が支配的な領域を示している。すなわち、結晶の格子歪みが大きくて不安定部分が多いと酸化反応が進み、減磁が大きい。減磁を小さくして、電磁変換特性の優れた磁気記録媒体を供給するためには、強磁性金属粉末金属結晶部の格子歪みが小さいことが望ましいことがわかる。本発明に用いる強磁性金属粉末の格子歪みは、0.0020以下、好ましくは0.0019以下

であり、特に下限はなく、小さければ小さい程好ましい。

【0012】この強磁性金属粉末の粒子サイズとしては、結晶子サイズが通常、250Å以下、好ましくは100~200Å、平均長軸長は0.05~0.12 μ m、好ましくは、0.05~0.10 μ mであり、平均針状比は通常、3~20、好ましくは4~10の範囲が挙げられる。強磁性粉末BET法による比表面積(S_{BET})で表せば通常、25~80m²/gであり、好ましくは30~70m²/gである。25m²/gより大きいとノイズが高くなり、80m²/gより小さいと表面性が得にくく好ましくない。

【0013】この強磁性金属粉末の抗磁力は、2000~3000Oe(159.1~238.7kA/m)で飽和磁化 σ_s が125~180A \cdot m²/kg、SFDが0.4以下であることが好ましい。飽和磁化は経時による減磁が小さいことが好ましく、60℃90%RH、1週間保存後の減磁が好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。この強磁性金属粉末を用いて結合剤と混合分散し、磁性液を作成し分散塗布した上層磁性層に高い抗磁力及び最大磁束密度Bmをもたせることで、薄層でかつ高出力で、保存安定性に優れた磁気記録媒体を提供することができる。

【0014】強磁性金属粉末としてはFe、Fe-C、Fe-Ni、Co-Ni-Fe等の単体又は合金が挙げられ、これら金属成分の20質量%以下の範囲内で、アルミニウム、ケイ素、硫黄、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、イットリウム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、金、錫、アンチモン、ホウ素、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、銀、鉛、リン、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルル、ビスマス等を含ませることができる。また、強磁性金属粉末は、例えば、特開平8-255334号公報に記載されているような、CoがFeに対して、10~40原子%、Alが2~20原子%、Yが1~15原子%含まれるものであることが、焼結を少なくして分散性に優れるという観点から好ましい。また、強磁性金属粉末は少量の水、水酸化物又は酸化物を含むものであってもよい。

【0015】強磁性金属粉末の形状はとくに針状又は紡錘状の粉末を使用することが好ましい。

【0016】本発明において、上記強磁性金属粉末の制御方法は特に制限されないが、好ましくは以下の方法が例示される。長軸長と針状比がよくそろい且つ粒度がよくそろった出発原料に焼結防止処理を行い、還元するときに金属酸化物(例、FeO_x: 1 \leq x \leq 1.5、例えば、Fe₂O₃、Fe₃O₄)から金属(例、Fe)の針状比を制御することができる。出発原料は、単分散ゲータイトあるいは単分散ヘマタイトが挙げられる。

【0017】出発原料の平均長軸長は通常、0.05~

0.25 μm 、平均針状比が3~15が好ましい。出発原料の形状、長軸長と短軸長と針状比をよくそろえることが重要である。平均長軸長が0.05 μm より小さい原料を使用した時、 H_c 、 σ_s を目的の範囲とすることができない。平均長軸長が0.25 μm より大きい原料を使用すると、磁気記録媒体の表面粗さが大きくなり、ノイズが大きくなり、優れたS/Nが得られない。平均針状比が15より大きいと、磁気記録媒体の B_m が小さくなり、また高抗磁力成分が増加し、オーバーライト特性が劣る。平均針状比が3より小さいと強磁性金属粉末とした時の抗磁力が小さく高密度記録用の媒体には使用できない。

【0018】更に、強磁性金属粉末を制御する手段としては、以下の方法■および■が挙げられる。

■主として強磁性金属粉末内部の元素組成を特定すること。特にFeを主体とする強磁性金属粉末の場合、Feと相互作用する微量元素を特定する。該微量元素としては、Ca、Mg、Co、Ni、Cr等が好ましい。この微量元素はゲータイトやヘマタイト作成時に添加することおよび／または作成後、表面処理により添加することが好ましい。

■強磁性金属元素の酸化物を還元により強磁性金属粉末とする手法において還元前の前処理、例えば、ゲータイト等の脱水条件、アニール条件等及び該還元条件、例えば、温度、還元ガス、還元処理時間等を選定すること。特に、金属部分の形状、長軸、短軸のサイズを均一に且つ形態、針状比を3~12と大きく、且つ均一にする為に、還元処理条件の選定を行って金属部分の形状制御、結晶性制御、及び酸化物層の厚み制御、酸化物層の結晶性を制御することが非常に重要である。

【0019】具体的には上記■で得られた微量元素含有ゲータイトを処理する場合の各条件は以下の通りである。脱水条件としては、回転式の電気炉で窒素雰囲気下、通常、250~400℃、好ましくは300~400℃で0.5~2時間、好ましくは0.5~1時間行うことが挙げられる。アニール条件としては、静置式の還元炉で窒素雰囲気下、通常、500~800℃、好ましくは550~700℃で1~5時間、好ましくは2~3時間行うことが挙げられる。脱水処理後、アニール処理前に脱水処理により得られたヘマタイトを水洗し、可溶性のアルカリ金属を除去する工程を設けてもよい。

【0020】還元条件としては、回転式の還元炉で水素雰囲気下、通常、350~600℃、好ましくは425~530℃、通常、0.25~1時間、好ましくは0.25~0.5時間還元処理し、次いで、雰囲気窒素を窒素に置換して後、通常、450~650℃、好ましくは500~600℃、通常、0.5~3時間、好ましくは1~2時間加熱し、次いで純水素に切り換え前記温度にて3~5時間還元処理することが挙げられる。還元処理を例えば、低温から徐々に高温へ、好ましくは還元初期を3

50~500℃、次いで450~620℃（且つ各段階で10℃以上温度を上げて）等、段階的に、及び、くり返し処理を行って金属部分の形状制御、結晶性を高めることは、非常に有効である。

【0021】単分散ゲータイトあるいは単分散ヘマタイトを最終的に金属に還元するためには純水素にて還元する。その途中段階で $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ でのアニール処理をすることが結晶率を大きくするために有用である。また $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ より Fe_3O_4 、 FeO に還元するときは純水素ではなく各種還元ガスを使用することができる。還元の際に水分は焼結に関係することが知られているので、生成核の生成をできるだけ一つに抑制し、かつ結晶率を高めるために、還元により発生する水を短時間に系外へ除去することあるいは還元により生成する水の量を制御することが好ましい。このような水の制御は、還元ガスの分圧を制御したり、還元ガス量を制御することにより行うことができる。本発明の強磁性金属粉末の酸化物層は、金属部分を形成後、公知の酸化法、例えば、前記徐酸化処理等により金属部分の周りに形成することができる。徐酸化の時に使用するガス中に炭酸ガスが含有されると、強磁性金属粉末表面の塩基性点に吸着するので、このような炭酸ガスが含まれていてもよい。

【0022】本発明においては、結合剤、硬化剤及び強磁性粉末を、通常、磁性塗料の調製の際に使用されているメチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル等の溶剤と共に混練分散して上層磁性層形成用塗料とする。混練分散は通常の方法に従って行うことができる。

【0023】本発明の磁気記録媒体の上層磁性層に用いる結合剤としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂等を用いることができる。好ましいバインダーは、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース等の繊維素系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂である。中でも、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂を用いるのが、バック層の硬度が上層磁性層の硬度に近くなりバック写りを低減することができるため、より好ましい。さらに、結合剤の一部に、環状構造とエーテル基とを含むポリウレタン樹脂を含むことが、分散性を向上させるという観点から好ましい。

【0024】ポリウレタン樹脂等の結合剤は、分子中に $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}$ 、 M' 、 $-\text{OPO}_3\text{MM}'$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{N}^+\text{RR}'$ 、 R'' 、 COO^- （ここで、M及びM'は、各々独立に水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムであり、R、R'及びR''は各々独立に炭素数1~12のアルキル基を示す）から選ばれた少なくとも1種の極性基を含むことが好ましく、とくに好ましくは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ である。これらの極性基の量は好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ であり、特に好

ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ である。 $1 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ より少ないと粉体への吸着が不十分となるために分散性が低下し、 $2 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ より多くなると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。

【0025】ポリウレタン樹脂の数平均分子量(Mn)は5000~100,000が好ましく、さらに好ましくは10,000~50,000であり、特に好ましくは20,000~40,000である。5000未満では、塗膜の強度や耐久性が低い。また、100,000より多いと溶剤への溶解性や分散性が低い。

【0026】環状構造とエーテル基を含むポリウレタン樹脂では、その環状構造は剛直性に影響し、エーテル基は柔軟性に寄与する。このポリウレタン樹脂は、溶解性が高く、慣性半径(分子の広がり)が大きく、粉体の分散性が良好である。また、ポリウレタン樹脂自身の硬さ(高いガラス転移温度(T_g)、高ヤング率)と靱性(伸び)の2つの特性を兼ね備えている。

【0027】上層磁性層形成用塗料は、上記成分以外に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cr_2O_3 等の研磨剤、カーボンブラック等の帯電防止剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、分散剤など通常使用されている添加剤あるいは充填剤を含んでもよい。本発明の磁気記録媒体の上層磁性層は、T_gが30℃以上、150℃以下であることが、走行耐久性を向上させるという観点から好ましい。さらに上層磁性層の厚みは、デジタル記録性能を高めるための磁化反転の鋭さという観点から好ましくは0.03~0.5μm、更に好ましくは0.05~0.3μmである。さらに本発明の磁気記録媒体は、角形比が0.82以上であり、かつSFDが0.4以下であることが、高出力、高消去特性という観点から好ましい。

【0028】本発明に用いられる支持体では可撓性支持体が好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、アラミド、芳香族ポリアミドなどの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、支持体として中心面平均表面粗さが通常、0.03μm以下、好ましくは0.02μm以下、さらに好ましくは0.01μm以下のものを使用することが好ましい。また、これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、1μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また、表面の粗さ形状は、必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としては

Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末が挙げられる。

【0029】本発明の磁気記録媒体は、支持体の少なくとも一方の面に下層非磁性層及び上層磁性層を有するものを広く含む。本発明の磁気記録媒体には、上記以外の層を有するものも含まれる。例えば、上層磁性層と反対面に設けるバック層、軟磁性粉末を含む軟磁性層、第2の磁性層、クッション層、オーバーコート層、接着層、保護層を有していてもよい。これらの層は、その機能を有効に発揮することができるように適切な位置に設けることができる。また、本発明の磁気記録媒体は、円盤状、テープ状等特に形状に制限はない。

【0030】本発明の磁気記録媒体は、支持体と上層磁性層の間に、非磁性無機粉末とバインダーを含む下層非磁性層を有する磁気記録媒体である。非磁性無機粉末は、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機化合物や非磁性金属から選択することができる。無機化合物としては、例えば酸化チタン(TiO₂、TiO)、α化率90~100%のα-アルミナ、β-アルミナ、γ-アルミナ、α-酸化鉄、酸化クロム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウム、炭化ケイ素、酸化セリウム、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、二酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、ゲーサイト、水酸化アルミニウムなどを単独又は組み合わせで使用することができる。特に好ましいのは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン又は酸化鉄である。非磁性金属としては、Cu、Ti、Zn、Al等が挙げられる。これら非磁性粉末の平均粒子径は0.005~2μmであるのが好ましいが、必要に応じて平均粒子径の異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは、平均粒子径が0.01μm~0.2μmの非磁性粉末である。非磁性粉末のpHは6~9であるのが特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1~100m²/g、好ましくは5~50m²/g、更に好ましくは7~40m²/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.01μm~2μmであるのが好ましい。DBPを用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~12、好ましくは3~6である。形状は針状、紡錘状、球状、多面体状、板状のいずれであっても良い。

【0031】下層磁性層の結合剤、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は、上記の上層磁性層のものを適用できる。特に、結合剤量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が

適用できる。

【0032】層の厚さは、上層磁性層を好ましくは0.05~1.0 μm 、さらに好ましくは0.05~0.5 μm 、特に好ましくは0.05~0.3 μm にし、下層磁性層を好ましくは0.5~2.0 μm 、より好ましくは0.8~2.0 μm にすることができる。下層磁性層の厚さは、上層磁性層よりも厚いのが好ましい。また、磁性層を2層有する磁気記録媒体も好ましい。この場合は、例えば上層を0.2~2 μm 、好ましくは0.2~1.5 μm にし、下層を0.8~3 μm にすることができる。なお、磁性層を単独で有する場合は、通常0.1~5 μm 、好ましくは0.1~3 μm 、さらに好ましくは0.1~1.5 μm にする。また、支持体と磁性層の間に軟磁性層を有する場合は、例えば磁性層を0.03~1 μm 、好ましくは0.05~0.5 μm にし、軟磁性層を0.8~3 μm にすることができる。

【0033】本発明の磁気記録媒体に形成することができるバック層の厚さは、0.05~0.5 μm の範囲内に設定するのが好ましい。その中でも0.05~0.4 μm の範囲内に設定するのが好ましく、0.05~0.3 μm の範囲内に設定するのがより好ましい。

【0034】本発明の磁気記録媒体のバック層には、粒状酸化物を使用するのが好ましい。粒状酸化物としては、酸化チタン、 α -酸化鉄又はこれらの混合物のいずれかを用いるのが好ましい。酸化チタンと α -酸化鉄は、通常使用されるものを用いることができる。また、粒子の形状は特に制限されない。球状の場合は、平均粒子径が0.01~0.1 μm であるものが、また、針状の場合は、平均針状比が2~20であるものが適当であり、平均長軸長が0.05~0.3 μm であるものが好ましい。粒状酸化物の表面の少なくとも一部は、別の化合物に変性され、又は別の化合物、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 で被覆されていても良い。

【0035】バック層には、帯電防止のためにカーボンブラックを使用するのが好ましい。バック層に使用するカーボンブラックは、磁気記録テープに通常使用されているものを広く用いることができる。例えば、ゴム用ファーンズブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。バック層の凹凸が上層磁性層に写らないようにするために、カーボンブラックの平均粒子径は0.3 μm 以下にするのが好ましい。特に好ましい平均粒子径は、0.01~0.1 μm である。また、バック層におけるカーボンブラックの使用量は、光学透過濃度（マクベス社製TR-927の透過値）が2.0以下になる範囲にするのが好ましい。

【0036】走行耐久性を向上させる上で、平均粒子径の異なる2種類のカーボンブラックを使用することが有利である。この場合、平均粒子径が0.01~0.04 μm の範囲にある第1のカーボンブラックと、平均粒子

径が0.05~0.3 μm の範囲にある第2のカーボンブラックとの組み合わせが好ましい。第2のカーボンブラックの含有量は、粒状酸化物と第1のカーボンブラックとの合計量を100質量部として、0.1~10質量部が適しており、0.3~3質量部が好ましい。

【0037】粒状酸化物とカーボンブラックの質量比は60/40~90/10、より好ましくは70/30~80/20にする。このように、粒状酸化物をカーボンブラックよりも多量に含有させることによって、粉体の分散性が良好で面が平滑なバック層を形成することができる。このような組成を有するバック層形成用塗料は、従来のカーボンブラックを主体とするバック層形成用塗料に比べて、チキソトロピー性が高い。このため、高濃度でエクストルージョン方式やグラビア方式などの塗布を行うことが可能である。このような高濃度塗料を塗布することによって、その膜厚が薄いにもかかわらず支持体との接着強度が大きくて、力学強度が高いバック層を形成することができる。

【0038】バインダーの使用量は、粒状酸化物とカーボンブラックの合計質量を100質量部として10~40質量部の範囲から選ばれ、より好ましくは20~32質量部にする。このようにして形成されるバック層の膜強度は高く、表面電気抵抗は低くなる。

【0039】本発明のバック層用バインダーには、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂等を用いることができる。

【0040】バック層の乾燥厚みは通常0.2~1 μm 程度で、より好ましくは、0.2~0.6 μm である。本発明の磁気記録媒体は、高テンションで巻き取って保存してもバック層が上層磁性層に写りにくいため、テープの厚さを4~8 μm にすることが可能である。

【0041】本発明の磁気記録媒体は、例えば、乾燥後の層厚が上述の所定の範囲内になるように、走行下にある支持体の表面に塗料を塗布することによって製造することができる。複数の磁性塗料もしくは非磁性塗料を逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。磁性塗料を塗布するための塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピコート等が利用できる。これらについては例えば（株）総合技術センター発行の「最新コーティング技術」（昭和58年5月31日）を参考にできる。

【0042】片面に2以上の層を有する磁気記録媒体を製造するときには、例えば以下の方法を用いることができる。

（1）磁性塗料の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置によってまず下層を塗布し、下層が乾燥する前に特公平1

ー46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置等を用いて、上層を塗布する方法。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されている塗料通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッド等を用いて、上下層をほぼ同時に塗布する方法。

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置等を用いて、上下層をほぼ同時に塗布する方法。

【0043】バック層は、研磨剤、帯電防止剤などの粒状成分とバインダーを有機溶剤に分散したバック層形成用塗料を、上層磁性層とは反対の面に塗布することによって調製することができる。上記の好ましい態様のよう
15 に、カーボンブラックよりも粒状酸化物の使用量を多くすれば十分な分散性を確保することができるため、従来必要とされていたロール混練を行わずにバック層形成用塗料を調製することができる。また、カーボンブラック含有比率が低ければ、シクロヘキサノン
20 を溶剤として使用しても乾燥後の残留シクロヘキサノン量を低減することができる。

【0044】塗布した磁性層は、磁性層中に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理した後に乾燥する。磁場配向処理は、当業者に周知の方法によって適宜行うことができる。

【0045】磁性層は、通常、乾燥後にスーパーカレンダーロールなどを用いて表面平滑化処理が施される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し上層磁性層中の強磁性金属粉末の充填率が向上する。このため、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。

【0046】カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【0047】本発明の磁気記録媒体は、平滑性が良好な表面を有しているのが好ましい。平滑性を良好にするためには、例えば上述したように特定のバインダーを選んで形成した磁性層に上記カレンダー処理を施すのが有効である。カレンダー処理は、カレンダーロールの温度を60~100℃、好ましくは70~100℃、特に好ましくは80~100℃にし、圧力を100~500kg/cm(98~490kN/m)、好ましくは200~450kg/cm(196~441kN/m)、特に好ましくは300~400kg/cm(294~392kN/m)にして行う。カレンダー処理を経た磁気記録媒体は、熱処理するのが一般的である。

【0048】得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の形状、大きさに裁断して使用することがで

きる。磁気記録媒体の裁断は公知の方法を用いて行うことができる。

【0049】また本発明の磁気記録媒体は、光干渉式表面粗さ計で測定した上層磁性層の中心面表面粗さRaが測定範囲121μm×92μmの場合には通常、5.0nm以下、好ましくは4.5nm以下であり、かつ測定範囲1.2mm×0.9mmの範囲では8.5~21.5nmであることが好ましい。このような凹凸を有することで、電磁変換特性と走行耐久性に優れた磁気記録媒体が得られるという利点がある。

【0050】

【実施例】(強磁性金属粉末の調製)

実施例A-1~A-5、比較例A-6~A-7

Co、Al及びYを含有する酸化鉄を還元、酸化することにより下記のFeを主体とする強磁性金属粉末を調製した。

【0051】[実施例A-1] Feに対して30原子%のCoを含有した平均長軸長0.15μm、平均針状比8の針状のα-FeOOHを準備した。このα-FeOOHの針状粒子は、第二鉄塩水溶液に対し1.6当量のNaOH水溶液を加えて水酸化第二鉄の沈澱を生成させ、この沈澱物を含む懸濁液を45℃に保ちながら16時間熟成して得たものである。そのさい、Coの含有は熟成中に第1コバルト塩を添加することにより行った。

【0052】他方、純水5リットル中に硫酸アルミニウム[Al₂(SO₄)₃]を9.6g溶解させると共に10%濃度のNaOH水溶液を用いてpHを12.5に調整した溶液を準備した。

【0053】この水溶液に前記のCo含有の紡錘型α-FeOOH粉末を50g懸濁させて十分に攪拌し、このスラリー中に炭酸ガスを吹き込み、pH9以下に中和してα-FeOOHの粒子表面に含水・酸化アルミニウム(Al₂O₃・nH₂O)を被着させたうえ、この含水・酸化アルミニウム被着の粒子をろ過し、水洗したあと40℃にて3時間加熱してAl₂O₃被着のCo含有酸化鉄とした。

【0054】このものを、硝酸イットリウム[Y₂(NO₃)₃]を4.5g溶かした1リットルの水溶液中に懸濁させ、十分攪拌した後、このスラリーを乾燥機に入れて100℃で水分を蒸発させたあと、純水5リットル中に懸濁させた後、ろ過し、加熱し、60℃の純水にて水洗し、乾燥した。

【0055】こうして得られたAl、YおよびCoを含有する酸化鉄粒子を、回転炉中でH₂気流を導入して500℃で1時間加熱し初期還元した。初期還元終了後はN₂ガスを導入して60℃まで冷却した後、1000ppmのO₂を含むN₂ガスを導入して2時間の徐酸化処理を行い、強磁性金属粉末を得た。次いで回転炉中でH₂気流を導入して600℃で1時間加熱し、還元した。第2回めの後期還元終了後はN₂ガスを導入して60℃ま

で冷却した後、300ppmの O_2 を含む N_2 ガスを導入して5時間の徐酸化処理を行い、Al、YおよびCoを含有する強磁性金属粉末を得た。

【0056】表1に、得られた強磁性金属粉末の粉体特性および磁気特性を示した。

【0057】〔実施例A-2〕初期還元の回転炉中で H_2 気流を導入した温度を500℃から600℃に変更し、後期還元の温度と時間を600℃、1時間から500℃、2時間に変更した以外は、実施例A-1と同様にして強磁性金属粉末を得た。得られた強磁性金属粉末の分析値、粉体特性と磁気特性を表1に示した。

【0058】〔実施例A-3〕平均長軸長0.13 μ m、平均針状比8の針状の α -FeOOHを準備したこと以外は、実施例A-1と同様にして強磁性金属粉末を得た。得られた強磁性金属粉末の粉体特性と磁気特性を表1に示した。

【0059】〔実施例A-4〕平均長軸長0.10 μ m、平均針状比8の針状の α -FeOOHを準備し、初期還元の時間を1時間から3時間に変更した以外は、実施例A-1と同様にして強磁性金属粉末を得た。得られた強磁性金属粉末の粉体特性と磁気特性を表1に示した。

【0060】〔実施例A-5〕平均長軸長0.20 μ m、平均針状比8の針状の α -FeOOHを準備し、初

期還元の時間を1時間を2時間に、後期還元の時間を1時間から3時間に変更したこ以外は、実施例A-1と同様にして強磁性金属粉末を得た。得られた強磁性金属粉末の粉体特性と磁気特性を表1に示した。

50 【0061】〔比較例A-6〕平均長軸長0.13 μ m、平均針状比8の針状の α -FeOOHを準備し、初期還元の温度を500℃から400℃に変更し、後期還元の温度を600℃から500℃に変更したこと以外は、実施例A-1と同様にして強磁性金属粉末を得た。得られた強磁性金属粉末の粉体特性と磁気特性を表1に示した。

【0062】〔比較例A-7〕平均長軸長0.25 μ m、平均針状比8の針状の α -FeOOHを準備し、初期還元を500℃、1時間を600℃、2時間に変更し、後期還元の時間を1時間から2時間に変更したこと以外は、実施例A-1と同様にして強磁性金属粉末を得た。得られた強磁性金属粉末の粉体特性と磁気特性を表1に示した。尚、上記のようにして得られた強磁性金属粉末の各種サイズの測定は、前記の方法により測定した。磁気特性は、振動試料型磁力計（東英工業製）で外部磁場10キロエルステッド {エルステッド= (1/4 π) kA/m} で測定した。

【0063】

【表1】

表1

	ゲージ粒子 平均長軸長 (μ m)	還元条件		平均長軸長 (μ m)	強磁性金属粉末			格子歪み
		初期還元	後期還元		Hc (Oe) (kA/m)	σ_s (A \cdot m ² /kg)		
実施例A-1	0.15	500℃、1時間	600℃、1時間	0.09	2350	188	145.8	0.0015
実施例A-2	0.15	600℃、1時間	500℃、2時間	0.09	2320	186	148.2	0.0019
実施例A-3	0.13	500℃、1時間	500℃、1時間	0.08	2420	184	136.2	0.0020
実施例A-4	0.10	600℃、3時間	600℃、1時間	0.06	2050	164	133.4	0.0018
実施例A-6	0.20	500℃、2時間	600℃、3時間	0.12	2220	178	152.7	0.0011
比較例A-6	0.13	400℃、1時間	500℃、1時間	0.08	2380	190	144.1	0.0025
比較例A-7	0.25	600℃、2時間	600℃、2時間	0.14	2270	182	157.9	0.0012

【0064】

実施例1

上層磁性層用塗布液

強磁性金属微粉末：実施例A-1

100部

塩化ビニル系共重合体 日本ゼオン製MR-110

10部

ポリウレタン樹脂 東洋紡製UR8200

6部

α -Al₂O₃ (平均粒子径：0.15 μ m)

5部

カーボンブラック (平均粒子径：0.08 μ m)

0.5部

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

5部

メチルエチルケトン

90部

シクロヘキサノン

30部

トルエン

60部

【0065】上記の塗料について、各成分をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネート（日本ポリウレタン（株）製コロネートL）を5部加え、さらにそれぞれ

にメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、塗布液を調製した。

50 【0066】

下層用塗布液（非磁性）

非磁性粉末 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ヘマタイト 80部平均長軸長：0.15 μm BET法による比表面積：52 m^2/g

pH：8

タップ密度：0.8

DBP吸油量：27～38 $\text{ml}/100\text{g}$ 、表面被覆化合物： Al_2O_3 、 SiO_2

カーボンブラック 20部

平均粒子径：16 nm DBP吸油量：80 $\text{ml}/100\text{g}$

pH：8.0

BET法による比表面積：250 m^2/g

揮発分：1.5%

塩化ビニル系共重合体 12部

日本ゼオン製MR-110

ポリエステルポリウレタン樹脂 5部

東洋紡製UR5500A

 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （平均粒子径：0.3 μm ） 1部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 100部

シクロヘキサノン 50部

トルエン 50部

【0067】上記の塗料について、各成分をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた下層分散液にポリイソシアネート（日本ポリウレタン（株）製コロネートL）を下層塗布層の塗布液には5部加え、さらにそれぞれにメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1 μm の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層塗布層用の塗布液を調整した。

【0068】

バック層用塗布液

カーボンブラック 100部

 S_{BET} 220 m^2/g 平均粒子径 17 nm DBP吸油量 75 $\text{ml}/100\text{g}$

揮発分 1.5%

pH 8.0

嵩密度 240 kg/m^3

ニトロセルロース RS1/2 100部

ポリエステルポリウレタン 30部

ニッポラン（日本ポリウレタン社製）

分散剤 オレイン酸銅 10部

銅フタロシアニン 10部

硫酸バリウム（沈降性） 5部

メチルエチルケトン 500部

トルエン 500部

上記組成を予備混練し、ロールミルで混練した。次に上記分散物100質量部に対して、

カーボンブラック 100部

 S_{BET} 200 m^2/g 平均粒子径 200 nm

DBP吸油量 36ml/100g

pH 8.5

 α -A1₂O₃ (平均粒子径 0.2 μ m) 0.1部

を添加した組成にてサンドグラインダーで分散を行い、成を添加し、塗布液を調製した。

濾過後、濾過後の分散物100質量部に対して以下の組 05 【0069】

メチルエチルケトン

120部

ポリイソシアネート

5部

【0070】得られた下層用塗布液を、乾燥後の厚さが1.2 μ mになるようにさらにその直後にその上に上層磁性層の厚さが0.26 μ mになるように、支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに500mTの磁力をもつコバルト磁石と400mTの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールとエポキシ樹脂ロールから構成される7段のカレンダーで温度100℃にて分速200m/minで処理を行い、その後、支持体の他の面に厚み0.5 μ mとなるようにバック層用塗布液を塗布した。その後、裁断装置にてスリット速度300m/分、上刃と下刃の噛み合い深さ0.5mmの条件で、6.35mmの幅にスリットして、DVC PRO用テープ123分物を作成した。

【0071】実施例2～5、比較例1～2

実施例2～5、比較例1～2はそれぞれ強磁性金属粉末を表1に示したものをを用いた他は実施例1と同様にしてテープを作製した。得られた試料は、下記により評価し、結果を表1に示した。

<C/N>業務用デジタルVTR (DVC PRO) のAJ-D750 (松下電器産業製) を用いて、FUJIFILM DVC PROテープをリファレンスとし、20.9MHzのキャリア出力と18.7MHzのノイズの比からC/Nを求めた。また、60℃、90%RH、1週間保存後のC/Nを同様に求め変化を調べた。また、60℃、90%RH、1週間保存後のB_mの変化をΔB_mとして求めた。保存後のB_m(t₁)と保存前の

B_m(t₀)を測定し、次式より求めた。

$$\Delta B_m (\%) = 100 \times \{ B_m(t_0) - B_m(t_1) \} / B_m(t_0)$$

以上の結果を表2に示す。

【0072】

【表2】

表2

	強磁性金属粉末	C/N (dB)	ΔB _m (%)	ΔC/N (dB)
実施例1	実施例A-1	0.3	4.5	-0.1
実施例2	実施例A-2	0.2	7.0	-0.2
実施例3	実施例A-3	0.5	10.0	-0.4
実施例4	実施例A-4	0.7	8.3	-0.3
実施例5	実施例A-5	0.1	6.5	-0.1
比較例1	比較例A-6	0.4	14.2	-1.2
比較例2	比較例A-7	-0.5	4.2	-0.2

ΔB_m: 60℃90%RH、1週間保存後の変化分
ΔC/N: 60℃90%RH、1週間保存後の変化量

【0073】上記表2に示す結果から、本発明に基づく実施例1～5は比較例1～2に比べて、C/Nが高く、かつ60℃、90%RH、1週間保存後のC/Nの減少が小さくて、明らかに高C/Nで保存安定性に優れていることが分かる。

【発明の効果】本発明は、平均長軸長を0.05～0.12 μ mかつ金属結晶の格子歪みを0.0020以下に制御した強磁性金属粉末を上層磁性層に含有させることにより、経時においても高C/Nを維持できる磁気記録媒体を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K018 BA14 BB01 BB06 BD02

5D006 BA04 BA05 BA08 FA09

5E040 AA11 BB04 BB05 BB06 CA06

HB06 NN06

40